BEST AVAILABLE COPY

DIALOGWEB

Guided Search | new search | favorites | settings | cost | logoff | help

Dynamic Search: INPADOC/Family and Legal Status, Derwent World Patents Index

Records for: *pn=jp 10045904*

save as alert | save strategy only

Output | Format: Full Record | Destination: Browser | display/send

Modify | refine search | back to picklist

select all none

Records 1 of 1 In full Format

1. 1/19/1

011772464
WPI Acc No: 98-189374/199817
XRAM Acc No: C98-060335

Production of poly-1,4-phenylene ether - comprises polymerising raw material with transition metal complex catalysts of in presence of oxidants

Patent Assignee: SUMITOMO CHEM CO LTD (SUMO)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 10045904	A	19980217	JP 96201525	A	19960731	C08G-065/44	199817 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96201525 A 19960731
Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 10045904	A		8			

Abstract (Basic): JP 10045904 A

The production of poly-1,4-phenylene ether (PPE) (claimed), comprises polymerising (a) raw material of formula (II) with (b) transition metal complex catalysts of formula (I) in the presence of (c) oxidants. M = transition metal atom-contg. residue; R1 = bifunctional organic gp. contg. N, P, O or S atom as a coordinate atom; X = counter anion; n = number of X, being determined by valence of M; m = number average unit number, greater than 1.

ADVANTAGE - PPE having no C-C bond structure, small branch at the o-position, m. pt. and small colouring is produced at high yield.

Dwg.0/2

Title Terms: PRODUCE; POLY; PHENYLENE; ETHER; COMPRISE; POLYMERISE; RAW; MATERIAL; TRANSITION; METAL; COMPLEX; CATALYST; PRESENCE; OXIDANT
Derwent Class: A25; A60; E12
International Patent Class (Main): C08G-065/44
File Segment: CPI
Manual Codes (CPI/A-N): A02-A06; A05-H07A; E05-G04; E05-L; E05-M; E05-N; E10-G02B1; N02; N03; N05-D; N05-E01
Chemical Fragment Codes (M3):

01 A400 A429 A500 A600 A960 C710 F013 F590 H183 H203 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M273 M283 M320 M411 M417 M510 M520 M530 M540 M620 M782 M903 M904 Q121 9817-D0901-M 00431

02 A400 A500 A600 A960 B415 B720 B741 B760 B813 B831 C710 H100 H181 H401 H481 H498 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M250 M271 M272 M273 M281 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M630 M782 M903 M904 Q121 9817-D0902-M 00431

03 A400 A500 A600 A960 B515 B720 B741 B760 B813 B831 C710 G010 G020

G021 G040 G100 G221 H100 H141 H401 H441 H494 M280 M320 M411 M510
M520 M531 M540 M630 M782 M903 M904 Q121 9817-D0903-M 00431

Polymer Indexing (PS):

001 018; G1138 G1105 G1092 D01 D18 D76 F31 F30 D19 D32 D33 D34 D35 D50 D92 D93 D94 D95 F34; H0000; P0997 P0964 H0293 F34 D01 D18; L9999 L2573 L2506; L9999 L2200; L9999 L2664 L2506; H0011-R; L9999 L2528 L2506

002 018; ND02; B9999 B5005 B4977 B4740; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B4262 B4240; B9999 B5607 B5572

003 018; D01 D12 D10 D54 D51 D57 D59 D61-R D69 F12 F75 N- 5A P- O- 6A S- 7A-R 4B-R Tr 5B-R 6B-R 7B-R 8B-R 1B-R; D01 D19 D18 D34 D76 D50 D61-R D95 N- 5A O- 6A Co 8B Tr; C999 C102 C000; C999 C306

004 018; D01 F75; R00862 D01 D02 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D76 D87; A999 A475; A999 A771

Ring Index Numbers: ; 00431

Generic Compound Numbers: 9817-D0901-M; 9817-D0902-M; 9817-D0903-M

©1997-1999 The Dialog Corporation-

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（A）　(11)特許出願公開番号

特開平10－45904

(43)公開日　平成10年(1998)２月17日

(51)Int.Cl.⁶	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ		技術表示箇所
Ｃ０８Ｇ　65/44	ＮＱＷ		Ｃ０８Ｇ　65/44	ＮＱＷ	

審査請求　未請求　請求項の数６　ＯＬ　（全８頁）

(21)出願番号　特願平8－201525

(22)出願日　平成８年(1996)７月31日

(71)出願人　000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜４丁目５番33号

(72)発明者　諸岡　良彦
横浜市青葉区藤が丘２丁目41番21　東工大宿舎404

(72)発明者　藤澤　清史
大和市西鶴間１丁目11番９号　コーエイコート南林間304号

(72)発明者　東村　秀之
茨城県つくば市北原６　住友化学工業株式会社内

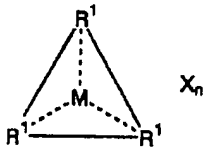
(74)代理人　弁理士　久保山　隆　（外１名）

(54)【発明の名称】　ポリ－１，４－フェニレンエーテルの製造方法

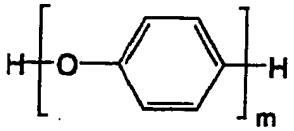
(57)【要約】

【課題】Ｃ－Ｃ結合構造が生成せず、かつオルト位の分岐も少ないという構造の制御された、融点を示す、ポリ－１，４－フェニレンエーテルを製造する方法を提供する。

【解決手段】下記一般式（Ｉ）で表される遷移金属錯体触媒を用いて、下記一般式（II）で表される原料を酸化剤存在下で重合するポリ－１，４－フェニレンエーテルの製造方法。



（Ｉ）



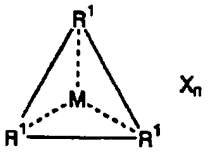
（II）

（式中、ｍは数平均ユニット数を表し、１＜ｍである。）

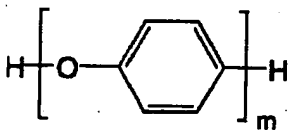
（式中、Ｍは第４～１１族遷移金属原子を含む残基を表す。R^1 は配位原子として窒素原子、リン原子、酸素原子または硫黄原子を有する二官能性の有機基であり、全てのR^2 は同一でも異なっていてもよい。Ｘはカウンターアニオンであり、ｎはＸの個数であって、Ｍの価数により決定される。）

【特許請求の範囲】

【請求項１】下記一般式（Ｉ）で表される遷移金属錯体触媒を用いて、下記一般式（II）で表される原料を酸化剤存在下で重合することを特徴とするポリ-１，４-フェニレンエーテルの製造方法。



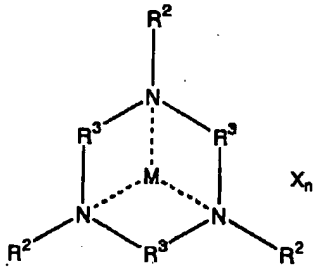
（Ｉ）



（II）

（式中、mは数平均ユニット数を表し、１＜mである。）

【請求項２】配位原子が窒素原子または酸素原子であることを特徴とする請求項１記載のポリ-１，４-フェニレンエーテルの製造方法。



（III）

（式中、Mは第４～１１族遷移金属原子を含む残基を表す。R^1 は配位原子として窒素原子、リン原子、酸素原子または硫黄原子を有する二官能性の有機基であり、全てのR^1 は同一でも異なっていてもよい。Xはカウンターアニオンであり、nはXの個数であって、Mの価数により決定される。）

【請求項３】遷移金属錯体が、下記一般式(III）で表されることを特徴とする請求項１記載のポリ-１，４-フェニレンエーテルの製造方法。

（式中、Mは第４～１１族遷移金属原子を含む残基を表す。R^2 は炭化水素基または置換炭化水素基を表し、すべてのR^2 は同一でも異なっていてもよい。R^3は二官能性の炭化水素基または置換炭化水素基を表し、すべてのR^3 は同一でも異なっていてもよい。Xはカウンターアニオンであり、nはXの個数であって、MとXの価数により適宜決定される。）

【請求項４】Mが、第一遷移金属系列の遷移金属原子であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のポリ-１，４-フェニレンエーテルの製造方法。

【請求項５】数平均ユニット数mが、１．０１≦m≦６であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載のポリ-１，４-フェニレンエーテルの製造方法。

【請求項６】酸化剤が、酸素又はパーオキサイドであることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載のポリ-１，４-フェニレンエーテルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明はポリ-１，４-フェニレンエーテルの製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】２，６-ジメチルフェノールの遷移金属錯体触媒を用いた酸化重合（例として、特公昭６３-６０９１号公報、特開昭５９-１３１６２７号公報等、多数を挙げることができる。）によって得られるポリ-（２，６-ジメチルフェニレンエーテル）（以下、ＰＰＥと略すことがある。）は有用な樹脂であることが知られている。しかし、ＰＰＥは、芳香環に置換されたメチル基が酸化劣化を受けやすいため、ＰＰＥ単独で溶融成形することが難しいという欠点があり、一般にはポリスチレンとのポリマーアロイとして汎用エンプラに位置づけられている。

【０００３】一方、ポリ-１，４-フェニレンエーテル（以下、ＰＡＯと略すことがある。）は、Europ. Polym. J., 4, 275 (1968). に記載されているように融点が２９８℃（ガラス転移温度は８３℃）であり、一般にスーパーエンプラと呼ばれるポリフェニレンサルファイドの融点（２８５℃）を凌ぎ、ポリエーテルエーテルケトンの融点（３３４℃）に次ぐ高い融点を有しており、超高耐熱性の樹脂としてその有用性は極めて大である。

【０００４】ＰＡＯの製造方法としては、Europ. Polym. J., 4, 275 (1968). にp-ブロモフェノールのナトリウム塩を銅触媒存在下で重合することが記載されているが、反応温度が２００℃と高温が必要であり、また反応量と当量の塩が生成するという問題があった。特開昭５９-５６４２６号公報には、フェノールの電解酸化重合によ

りＰＡＯを製造する方法が記載されているが、単位時間あたりのポリマー生産量が電極表面積に支配されるため、大量生産が困難であった。　また、特公昭４４-２８９１８号公報には、４-フェノキシフェノールを光増感剤存在下、特定波長の光を照射する方法が提案されているが、重合の進行とともにフェノールが副生すること、及び光照射による方法のため大量生産が困難である等が問題であった。さらに、特公昭４４-２８９１７号公報には、４-フェノキシフェノールをフェノールが蒸留される温度に加熱する方法も提案されているが、高温が必要であり、フェノールが副生するという問題点があった。

【０００５】これらの問題点を解決する方法として、反応温度が比較的低く、脱離する副生成物質が水である等の理由から、遷移金属錯体触媒による酸化重合法は優れた方法である。フェノールの遷移金属錯体触媒による酸化重合方法の例として、特公昭３６-１８６９２号公報、工業化学雑誌, 72 巻, 10 号, 106 (1969) 、特公昭４８-１７３９５号公報等が挙げられるが、これらの方法ではオルト位分岐またはC-C結合構造が生じるという問題があった。

【０００６】ここでオルト位分岐とは、フェノール重合体中のベンゼン環が１，２，４-三置換ベンゼン構造をとることを指し、本来望まれる１，４-二置換ベンゼン構造の連鎖を乱す構造である。またC-C結合構造とは、フェノールの重合が、酸素原子とベンゼン環との反応で起こらずに、ベンゼン環同士の反応で起こり、結果的にビフェニル構造が生じることを指す。オルト位分岐やC-C結合構造が多くなると融点が低くなり、ついにはＰＡＯは融点を示さない非晶性樹脂となって、高融点による超高耐熱性樹脂としての有用性を失う。

【０００７】特公昭３６-１８６９２号公報および工業化学雑誌, 72 巻, 10 号, 106 (1969). では、３級アミンと第一銅塩の触媒による酸化重合において、フェノールのオルト位での反応を妨害するために嵩高い置換基を有する３級アミン（２，６-ジメチルピリジン等が示されている。）を用いることが提案されている。しかし、この方法で得られた重合体でも、C-C結合構造を含む上に、オルト位分岐の抑制も十分ではなく、融点が観測されない非晶性樹脂であるなど、ＰＡＯと呼べるものではなかった。

【０００８】一方、Tetrahedron, 23, 2253 (1967). に４-フェノキシフェノールを第一銅塩とN，N，N’，N’-テトラエチルエチレンジアミン触媒により酸化重合する例が示されているが、この方法で得られる重合体も、オルト位分岐が多く、融点は観測されなかった。

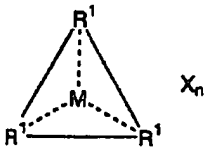
【０００９】

【発明が解決しようとする課題】以上述べたように、現状の遷移金属錯体触媒を用いる酸化重合法ではオルト位分岐やC-C結合構造が多く生成し、有用なポリマーは得られていない。そこで現状の課題としては、融点を示すことのできるＰＡＯを製造することにある。即ち本発明の目的は、C-C結合構造が生成せず、かつオルト位の分岐も少ないという構造の制御された、融点を示す、ポリ-１，４-フェニレンエーテルを製造する方法を提供することにある。

【００１０】

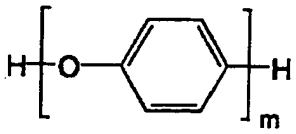
【課題を解決するための手段】このような状況下にあって、本研究者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、特定の遷移金属錯体触媒の存在下に特定の原料を用いる酸化重合法を見出し、本発明を完成するに至った。

【００１１】即ち本発明は、下記一般式（Ｉ）で表される遷移金属錯体触媒を用いて、下記一般式（II）で表される原料を酸化剤存在下で重合することを特徴とするポリ-１，４-フェニレンエーテルの製造方法に係るものである。



（Ｉ）

（式中、Mは第４～１１族遷移金属原子を含む残基を表す。R^1 は配位原子として窒素原子、リン原子、酸素原子または硫黄原子を有する二官能性の有機基であり、全てのR^2 は同一でも異なっていてもよい。Xはカウンターアニオンであり、ｎはXの個数であって、Mの価数により決定される。）



（II）

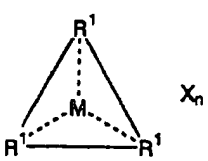
（式中、mは数平均ユニット数を表し、１＜mである。）

【００１２】

【発明の実施の形態】次に本発明を詳細に説明する。

（１）遷移金属錯体触媒

本発明で使用する遷移金属錯体触媒は、下記一般式（Ｉ）で表される遷移金属錯体である。



（Ｉ）

（式中、Mは第４～１１族遷移金属原子を含む残基を表す。R^1 は配位原子として窒素原子、リン原子、酸素原子または硫黄原子を有する二官能性有機基であり、全てのR^1 は同一でも異なっていてもよい。Xはカウンターアニオンであり、nはXの個数であって、Mの価数により決定される。）

【００１３】本発明において配位子とは、化学大辞典（第１版、東京化学同人、１９８９年）に記載の通り、ある原子に配位結合で結合している分子またはイオンを指す。結合に直接かかわっている原子を配位原子という。三座配位子は配位原子数が３個の配位子である。かかる遷移金属錯体が有する多座の配位子により、C-C結合構造が無く、オルト位分岐の少ないポリマーを得るのに適した、遷移金属原子まわりの環境が得られる。

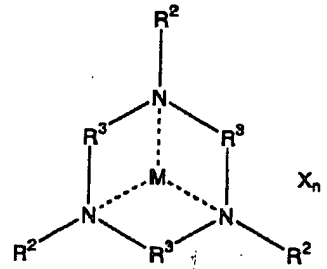
【００１４】上記一般式（I）においてMは、元素の周期律表（ＩＵＰＡＣ無機化学命名法改訂版１９８９）の第４～１１族の遷移金属原子を含む残基であり、遷移金属原子、または　＝Ｏ　のごとき基の結合した遷移金属原子等である。Mは好ましくは遷移金属原子である。該遷移金属原子として好ましくは、第一遷移元素系列の遷移金属原子であり、さらに好ましくはバナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅である。特に好ましくは銅原子である。該遷移金属原子の価数は、自然界に通常存するものを適宜選択して使用することができ、例えば銅の場合は１価または２価の銅を用いることができる。

【００１５】上記一般式（I）のR^1 は、配位原子として窒素原子、リン原子、酸素原子又は硫黄原子を有する二官能性の有機基であり、すべてのR^1 は同一でも異なっていてもよい。かかる二官能性の有機基としては、窒素原子、リン原子、酸素原子又は硫黄原子を含有する基で置換された二官能性の置換炭化水素基や、二官能性の炭化水素基の一つの炭素原子を窒素原子、リン原子、酸素原子又は硫黄原子で置換した基を例示することができる。窒素原子、リン原子、酸素原子又は硫黄原子を含有する基の例を挙げると、例えばアミノ基、イミノ基、ジアゾ基、ホスフィノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボニル基を含む基、メルカプト基、チオアルコキシ基、チオカルボニル基を含む基や、ピリジン環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環等の複素環骨格を有する基などである。

【００１６】上記一般式（I）のR^1 として好ましくは、窒素原子、酸素原子を配位原子とする二官能性の有機基であり、さらに好ましくは、窒素原子を配位原子とする有機基である。

【００１７】上記一般式（I）のXはカウンターアニオンであり、nはXの個数であって、Mの価数により決定される。かかるカウンターアニオンとしては特に限定はないが、通常ブレンステッド酸の共役塩基が使用され、具体例としては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボーレートイオン、ヘキサフルオロホスフェイトイオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、プロピオン酸イオン、安息香酸イオン、水酸化物イオン、酸化物イオン、メトキサイドイオン、エトキサイドイオン等が挙げられる。

【００１８】本発明の遷移金属錯体触媒として、さらに好ましくは下記一般式(III) で表される遷移金属錯体が挙げられる。



(III)

（式中、Mは第４～１１族遷移金属原子を含む残基を表す。R^2 は炭化水素基または置換炭化水素基を表し、すべてのR^2 は同一でも異なっていてもよい。R^3は二官能性の炭化水素基または置換炭化水素基を表し、すべてのR^3 は同一でも異なっていてもよい。Xはカウンターアニオンであり、nはXの個数であって、MとXの価数により適宜決定される。）

【００１９】上記一般式(III) におけるM、X、nは、上記一般式（I）におけるM、X、nと同様である。

【００２０】上記一般式(III) のR^2 における炭化水素基としては炭素原子数１～２０のアルキル基、アラルキル基及びアリール基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、ｉｓｏ-プロピル基、n-ブチル基、ｉｓｏ-ブチル基、ｔ-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ベンジル基、２－フェニルエチル基、１－フェニルエチル基、フェニル基、４－ｔ－ブチルフェニル基、３，５－ジメチルフェニル基、３，５－ジ－ｔ－ブチルフェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基等が挙げられる。

【００２１】上記一般式(III) のR^2 における置換炭化水素基は、ハロゲン原子、アルコキシ基、二置換アミノ

基等で置換された炭化水素基であり、具体例としては、トリフルオロメチル基、2-t-ブチルオキシエチル基、3-ジフェニルアミノプロピル基等が挙げられる。

【0022】上記一般式(III)のR^2としては、炭化水素基が好ましく、炭素原子数1～20のアルキル基及びアラルキル基がより好ましく、炭素原子数1～20のアルキル基がさらに好ましい。

【0023】上記一般式(III)のR^3における二官能性の炭化水素基としては、炭素原子数1～20のアルキレン基、シクロアルキレン基及びアリーレン基が好ましく、具体例としては、メチレン基、1，2-エチレン基、1，2-プロピレン基、1，3-プロピレン基、2，4-ブチレン基、2，4-ジメチル-2，4-ブチレン基、1，2-ジフェニル-1，2-エチレン、1，2-シクロペンチレン基、1，2-シクロヘキシレン基、1，2-フェニレン基、4，5-ジメチル-1，2-フェニレン基、2，3-ナフチレン基等を挙げることができる。

【0024】上記一般式(III)のR^3における二官能性の置換炭化水素基は、ハロゲン原子、アルコキシ基、二置換アミノ基等で置換された二官能性の置換炭化水素基であり、具体例としては、1，1，2，2-テトラフルオロ-1，2-エチレン基、4，5-ジメトキシ-1，2-フェニレン基、4-ジメチルアミノ-1，2-フェニレン基等を挙げることができる。

【0025】上記一般式(III)のR^3としては、二官能性の炭化水素基が好ましく、炭素原子数1～20のアルキレン基及びシクロアルキレン基がより好ましく、炭素原子数1～20のアルキレン基がさらに好ましい。

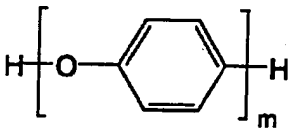
【0026】本発明の遷移金属錯体において、上記以外の構造は、触媒能を失活させないならば特に限定されるものではない。また本発明の遷移金属錯体触媒には、錯体の原料、合成過程および／または酸化カップリング反応過程で、溶媒などが配位していても良い。

【0027】本発明の遷移金属錯体は、例えば三座配位子化合物と遷移金属化合物とを適当な溶媒中で混合する方法等により合成することができる。該遷移金属化合物としては、遷移金属のブレンステッド酸塩等が適宜用いられる。三座配位子化合物としては、市販品を適宜用いることができるが、J. Chem. Soc. Dalton Trans., 83 (1993). や J. Am. Chem. Soc., 8865, 117(1995). 等を参考に合成することも可能である。該遷移金属錯体は、あらかじめ合成された錯体を用いることができるが、反応系中で錯体を形成させてもよい。

【0028】本発明においては、該触媒を単独でまたは混合して使用することができる。本発明においては、該触媒は任意の量で用いることができるが、一般的にはフェノール性出発原料に対する遷移金属化合物の量として0．01～50モル%が好ましく、0．02～10モル%がより好ましい。

【0029】（2）フェノール性出発原料

本発明においては、フェノール性出発原料として、下記一般式（II）で表される原料を用いる。



（II）

（式中、mは数平均ユニット数を表し、1＜mである。）

【0030】数平均ユニット数m＝1の場合、つまりフェノールのみから重合する場合には、たとえ特公昭36-18692号公報および工業化学雑誌, 72 巻, 10 号, 106 (1969) で提案されているようなフェノールのオルト位での反応を妨害する触媒を用いても、得られる重合体はC-C結合構造を含み、オルト位の分岐が多く、融点が観測されないものとなり、有用なポリ-1，4-フェニレンエーテルを製造することが不可能となる。

【0031】数平均ユニット数mが1より大きい場合の具体例を挙げると、4-フェノキシフェノール、4-（4-フェノキシフェノキシ）フェノール、4-｛4-（4-フェノキシフェノキシ）フェノキシ｝フェノール等の1，4-フェニレンエーテル構造ユニットを2以上の整数個もつフェノール性化合物、及びこれらの化合物とフェノールから選ばれる少なくとも2種以上の混合物である。4-フェノキシフェノールは市販のものを入手することができ、他の化合物は公知の方法により得ることができる。例えばTetrahedron, 23, 2253 (1967). に記載の方法を例示することができる。

【0032】数平均ユニット数mは、1．01≦m≦6であることが好ましく、1．05≦m≦2であることがより好ましい。フェノール性出発原料として、4-フェノキシフェノールを用いることがさらに好ましい。

【0033】（3）酸化重合

本発明において、酸化剤は任意のものが使用されるが、好ましくは酸素またはパーオキサイドが使用できる。酸素は不活性ガスとの混合物であってもよく、空気でもよい。またパーオキサイドの例としては、過酸化水素、t-ブチルハイドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、過酢酸、過安息香酸等を示すことができる。酸化剤としてさらに好ましくは酸素である。

【0034】本発明において、酸化剤の使用量に特に限定はなく、酸素を用いる場合は、フェノール性出発原料

に対して通常、当量以上大過剰に使用する。パーオキサイドを用いる場合は、フェノール性出発原料に対して通常、当量以上３当量以下を使用するが、当量以上２当量以下を使用するのが好ましい。

【００３５】本発明の反応は、反応溶媒の不在下でも実施することは可能であるが、一般には溶媒を用いることが望ましい。溶媒はフェノール性出発原料に対し不活性でかつ反応温度において液体であれば、特に限定されるものではない。好ましい溶媒の例を示すならば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ヘプタン、シクロヘキサン等の鎖状及び環状の脂肪族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；メタノール、エタノール、ｎ-プロピルアルコール、ｉｓｏ-プロピルアルコール等のアルコール類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；Ｎ,Ｎ-ジメチルホルムアミド、Ｎ-メチルピロリドン等のアミド類；ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物類；水等が挙げられる。これらは単独あるいは混合物として使用される。

【００３６】該溶媒を用いる場合は、フェノール性出発原料の濃度が好ましくは０．５～５０重量%、より好ましくは１～３０重量%になるような割合で使用される。

【００３７】該遷移金属錯体が、カウンターイオンとして、フェノールよりも強い酸の共役塩基を有する場合には、該遷移金属錯体触媒を不活性化しない塩基を、カウンターイオンと当量以上、重合時に共存させることが好ましい。かかる塩基の例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酸化カルシウム、ナトリウムメトキサイド、ナトリウムエトキサイド等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物、アルコキサイド類；メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類；ピリジン、２-メチルピリジン、２，６-ジメチルピリジン、２，６-ジフェニルピリジン等のピリジン類が挙げられる。通常よく使用されるのはアミン類、ピリジン類である。

【００３８】本発明を実施する反応温度は、反応媒体が液状を保つ範囲であれば特に制限はない。溶媒を用いない場合はフェノール性出発原料の融点以上の温度が必要である。好ましい温度範囲は０℃～１８０℃であり、より好ましくは０℃～１５０℃である。

【００３９】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりその範囲を限定されるものではない。

【００４０】フェノール性出発原料の転化率（Conv.）：　内部標準物質としてジフェニルエーテルを含む反応混合物１５ｍｇをサンプリングし、濃塩酸を若干量加えて酸性とし、メタノール２ｇを加え、測定サンプルとした。このサンプルを、高速液体クロマトグラフィー（ポンプ：ウォーターズ社製６００Ｅシステム、検出器：ウォーターズ社製ＵＶ／ＶＩＳ-４８６、検出波長：２７８ｎｍ、カラム：ＹＭＣ社製ＯＤＳ-ＡＭ、展開溶媒：メタノール／水＝５０：５０よりスタートして２５分後に１００／０となるよう変化させ、その後４５分まで保持）により分析し、ジフェニルエーテルを内部標準物質として定量した。

【００４１】重合体の赤外吸収スペクトル分析およびピーク面積定量：　パーキンエルマー社製１６００赤外分光光度計（ＫＢｒ法）を用いて測定した。ピーク面積の定量は解析ソフト（パーキンエルマー社製ＧＲＡＭＳ　Ａｎａｌｙｓｔ　１６００）を用いて行った。

【００４２】重合体のＣ-Ｃ結合構造量（C-C/C-O）：　赤外吸収スペクトルについて、Ｃ-Ｃ結合構造ピーク面積を９９６～１００４ｃｍ$^{-1}$の面積とし、Ｃ-Ｏ結合構造ピーク面積を９９６～１０１８ｃｍ$^{-1}$の面積からＣ-Ｃ結合構造ピーク面積を差し引いた値とした。重合体のＣ-Ｃ結合量の目安として、Ｃ-Ｃ結合構造ピーク面積／Ｃ-Ｏ結合構造ピーク面積により求めた値（C-C/C-O）を用いた。なお、Ｃ-Ｃ結合構造ピークが観測されない場合は、Ｎ．Ｄ．と記した。

【００４３】重合体のオルト位分岐量（o/p）：　赤外吸収スペクトルについて、オルト位分岐ピーク面積を９６０～９８６ｃｍ$^{-1}$の面積とした。重合体のオルト位分岐量の目安として、オルト位分岐ピーク面積／パラ位連結Ｃ-Ｏ結合構造ピーク面積により求めた値（o/p）を用いた。

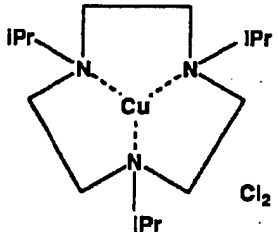
【００４４】重合体の数平均分子量（Mn）、重量平均分子量（Mw）：　ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ポンプ：ウォーターズ社製６００Ｅシステム、検出器：ウォーターズ社製ＵＶ／ＶＩＳ-４８４、検出波長：２５４ｎｍ、カラム：ウォーターズ社製Ultrastyragel Linear＝２本＋１０００Ａ＝１本＋１００Ａ＝１本、展開溶媒：クロロホルム）により分析し、標準ポリスチレン換算値として重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）を測定した。

【００４５】重合体の融点：　窒素雰囲気下の熱分析（島津社製ＤＳＣ-５０）で、まず１０℃/minで室温から３００℃まで昇温し（1st scan）、次に-１０℃/minで３００℃から室温まで降温し、再び１０℃/minで室温から３５０℃まで昇温した（2nd scan）。2nd scanにおいて、１００℃以上で１０Ｊ／ｇ以上の吸熱ピークについて、最高温のピーク温度を融点とした。

【００４６】参考例１

本実施例に用いた遷移金属錯体触媒は、J. Chem. Soc. Dalton Trans., 83(1993).を参照し合成した。即ち、１，４，７-トリアザシクロノナンをトルエン中、水酸化カリウム存在下、８０～９０℃で臭化イソプロピルと

反応させ、次いで過塩素酸ナトリウムを加えて１，４，７-トリイソプロピル-１，４，７-トリアザシクロノナンの過塩素酸塩の結晶を得た。該過塩素酸塩、０．３ｇをトルエン中で水酸化カリウムを用いて中和処理した後、溶媒を真空下留去した。この中にアセトン１５ｍＬ、ＣｕＣｌ2 ・2H2 Oを０．１５ｇ（配位子の過塩素酸塩に対し当量）と塩化メチレンを２０ｍＬいれて、室温で１時間撹拌した。反応終了後、真空下溶媒を留去し、塩化メチレン／テトラヒドロフラン混合溶媒にとかし、ろ過脱塩した後、更に溶媒を真空下留去し、オクタン／塩化メチレンから再結晶して、下記構造式の錯体（以降、Cu(tacn)と記すことがある。）を得た。



【００４７】実施例１

電磁撹拌機を備えた２５ｍｌ二つ口丸底フラスコに、酸素を充填したゴム風船を取付け、フラスコ内を酸素に置換した。これに、Cu(tacn)０．０２０ｍｍｏｌを入れ、４-フェノキシフェノール（4-PhOPhOH）０．４ｍｍｏｌと、塩基として２，６-ジフェニルピリジン（Ph2Py）０．２０ｍｍｏｌをトルエン（PhMe）０．８ｇに溶解したものを加えた。内容物を撹拌しながら、フラスコを４０℃のウォーターバスで１９時間保温した。反応終了後、濃塩酸数滴を加えて酸性にした後、メタノール２０ｍｌを加え、沈殿した重合体を濾取した。メタノール１０ｍｌで３回洗浄し、１００℃で５時間減圧乾燥した後、白色の重合体を得た。この重合体の分析結果を表１に示し、赤外吸収スペクトルを図１に示す。

【００４８】比較例１～３

フェノール性出発原料、触媒、溶媒、塩基、反応温度、反応時間を表１に示すように変えた以外は、実施例１と同様にして重合体を得た。表１に結果を示す。また、比較例１の赤外吸収スペクトルを図２に示す。なお、PhOHはフェノール、CuClは塩化第一銅、Me2Py は２，６-ジメチルピリジン、teedはN，N，N'，N'-テトラエチルエチレンジアミン、PhNO2 はニトロベンゼンを表す。

【００４９】重合体の融点について、実施例１の重合体は１７１℃に融点を有していたが、比較例１～３の重合体は融点が観測されなかった。また、重合体の着色も、本実施例で得られたものはほぼ白色に近いが、本比較例で得られたものは褐色を帯びていた。

【００５０】

【表１】

	原料	[mmol]	触媒	[mmol]	塩基	[mmol]	溶媒	[g]	温度 [℃]	時間 [hr]	Conv. [%]	Y. [%]	c-c/c-o	o/p	Mw	Mn
実施例１	4-PhOPhOH	0.4	Cu (tacn)	0.020	Ph2Py	0.2	PhMe	0.8	40	19	98	89	N.D.	0.63	3800	1000
比較例１	PhOH	0.6	CuCl/Me2Py=1/1	0.030	—		PhNO2	1.2	60	8	63	54	0.10	0.67	26500	6400
比較例２	4-PhOPhOH	0.6	CuCl/teed=1/0.5	0.030	—		PhMe	1.2	60	0.5	95	66	N.D.	0.75	4000	2300
比較例３	4-PhOPhOH	0.6	CuCl/teed=1/0.5	0.030	—		PhMe	1.2	40	2	69	7	N.D.	0.70	1700	1100

【００５１】

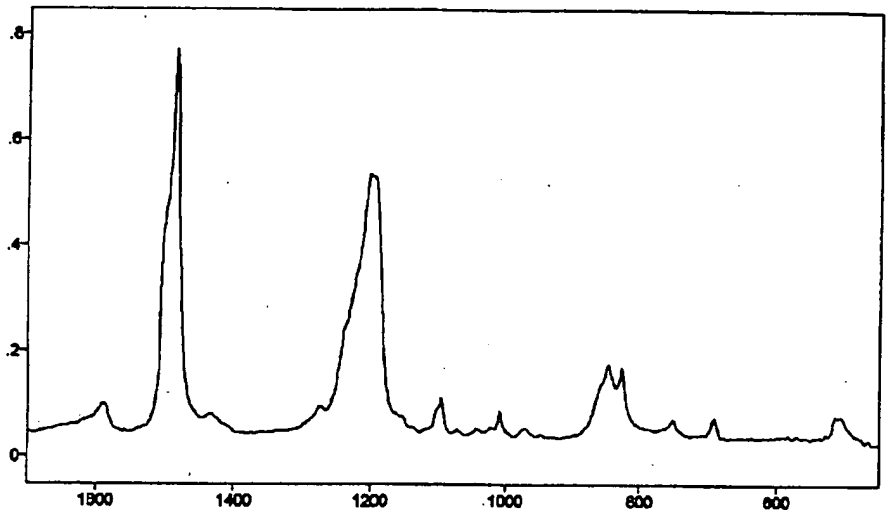
【発明の効果】以上説明したように、本発明の特定のフェノール性出発原料を使用し、かつ本発明の触媒を用いた酸化重合方法によって、C-C結合構造がなく、オルト位の分岐も少なく、融点を有し、着色の少ないポリ-１，４-フェニレンエーテルを高収率で、経済的に製造でき、本発明の工業的価値はすこぶる大である。また、本法で得られる重合体は、C-C結合構造が生成していないことから、架橋構造がないと考えられ、機械特性等の改善も期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図１】　実施例１の重合体の赤外吸収スペクトル。

【図２】　比較例１の重合体の赤外吸収スペクトル。

【図１】



【図２】

